

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05230666 A**

(43) Date of publication of application: **07.09.93**

(51) Int. Cl. **C23C 22/26**

(21) Application number: **04089265**

(71) Applicant: **TOYOBO CO LTD**

(22) Date of filing: **17.02.92**

(72) Inventor: **KIZU KIYOUKO**

(54) COMPOSITION FOR METAL SURFACE TREATMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a composition for metal surface treatment having preventive performance of chromium elution and high corrosion resistance performance by combining and selecting emulsion contg. carboxylic acid and hydroxyl group of the specified composition, water soluble chromium compounds, water base colloid of inorganic compounds and inorganic compounds which reacts with amphoteric metal to form a water hardly soluble salt.

CONSTITUTION: Emulsion where an organic polymer consisting of 0.1-10wt.% ethylene base unsaturated

carboxylic acid components (acrylic acid, etc.), 1-30wt.% hydroxyl group contg. monomer components [2-hydroxyethyl (meta) acrylate, etc.] and 60-98.9wt.% other ethylene base unsaturated compounds (styrene, etc.) are stably dispersed in a water medium, water soluble chromium compounds (sodium chromate, etc.), water base colloid of inorganic compounds (SiO_2 colloid, etc.) and inorganic compounds (phosphoric acid, etc.) which are reacted with amphoteric metal (Zn, Al) to form a water hardly soluble salt are mixed as essential components. Thereby a composition giving a surface treatment film excellent in fingerprint resistance and wear resistance is obtained.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-230666

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C23C 22/26

審査請求 未請求 請求項の数4(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-69265

(22)出願日 平成4年(1992)2月17日

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 木津 きょう子

岡山県岡山市金岡東町3丁目1番10号

(54)【発明の名称】 金属表面処理用組成物

(57)【要約】

【目的】 クロム溶出の防止性に優れかつ高い耐蝕性能を有する金属表面処理用組成物を提供する。

【構成】 特定組成のカルボン酸・水酸基含有重合体エマルジョン、水溶性クロム化合物、無機化合物水系コロイド及び難水溶性塩形成性無機物を混合してなる。

【効果】 クロム溶出防止性、高耐蝕性を共に満たし、施工容易かつ低コストの金属表面処理が可能となり、処理皮膜はその他の諸特性にも優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) エチレン系不飽和カルボン酸成分＝0.1～10重量%

水酸基含有モノマー成分＝1～30重量%

その他のエチレン系不飽和化合物＝60～98.9重量%

でなる有機重合体が水性媒体中に安定に分散した有機重合体水性エマルジョンと(b)水溶性クロム化合物と、(c)無機化合物の水系コロイド、及び(d)両性金属と反応して難水溶性塩を形成する無機物とを混合してなる金属表面処理用組成物。

【請求項2】(a)において、その他のエチレン系不飽和化合物が、メタアクリル酸アルキルエステル及び／又はアクリル酸

アルキルエステル：25～98.9重量%と、

その他のビニル化合物：0～73.9重量%であって、

(a)のガラス転移温度が-15℃以上30℃未満であることを特徴とする請求項1記載の金属表面処理用組成物。

【請求項3】(a)の固形分と(b)の固形分の重量割合が60:1から10:1であり、且つ金属表面処理用組成物中に占める(a)の固形分濃度が150g/1t以上であることを特徴とする請求項2記載の金属表面処理用組成物。

【請求項4】(a)の固形分と(d)の固形分の重量割合が20:1から1:1であり、且つ(a)の固形分と(c)の固形分の重量割合が30:1から1:1であることを特徴とする請求項3記載の金属表面処理用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無塗装用途や塗装用途に用いられる、金属の表面処理用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】自動車、家電製品、建材用途に用いられる亜鉛系メッキとか、アルミニウムや鉄等の素地に対する耐蝕性、密着性を高めるための各種の化成処理が行なわれてきた。その中でも水洗いしないノンリンスの塗布型クロメート処理が注目され実用されている。しかしながら従来の塗布型クロメートでは高度の耐蝕性を発現するためには水溶性クロム化合物を多く使用しなければならず、クロメート処理鋼板の裸使用時や電着塗装時、もしくは塗装前の脱脂処理時にクロムが溶出するという問題があった。このことは環境汚染の深刻な問題やクロム回収装置設置の必要、また電着塗装不良原因となってきた。

【0003】このようなクロム溶出の問題に対して、あらかじめ6価クロムを還元剤で3価に還元しておく方法

や有機重合体と複合させてクロムの固定化を行なう方法、又、クロメート皮膜の上に更に有機重合体を被覆する方法が考えられる。例えば有機重合体樹脂によるクロムの固定化については特開昭61-23767や特開昭63-96275や特開昭63-175078がある。特開昭61-23767においては樹脂中のカルボン酸によって6価クロム及び樹脂夫々の混和安定性が改良されることと高耐蝕性を見いだしているがクロム溶出を防止することは出来ず、特開昭63-96275においては樹脂中の水酸基によるクロムの還元を提案しているものの、水酸基の特性だけでは到底クロムの溶出を防ぐのに不足である。

【0004】クロムによる耐蝕性向上はクロムの溶出による犠牲防蝕作用によるところが大きい。従って、クロム溶出を押さえるために溶出性の6価クロムを予め還元しておくことは、耐蝕性の低下が否めないし、それでさえもクロム溶出は防ぎきれず密着性、耐指紋性も充分ではない。また、従来の水酸基等の還元性有機重合体によるクロムの還元による方法では、水分散型もしくは水溶性型有機重合体自身の安定性が悪くなり、なおかつクロムの溶出防止性能は低い。特開昭63-175078については、有機重合体についての特徴が不明確でありクロム溶出防止能も定かでない。

【0005】又、有機重合体被覆による方法は工程増加に伴うコスト増加が起こり、なおかつ該被覆皮膜の損傷部分や切断部分からのクロム溶出が問題であり、溶接性も損なう等の問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高耐蝕性を保持したままでクロムの溶出を防ぎ得る上に耐指紋性、耐磨耗性にも優れた表面処理皮膜を与える、金属表面処理用組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述した本発明の目的は、

(a) エチレン系不飽和カルボン酸成分＝0.1～10重量%

水酸基含有モノマー成分＝1～30重量%

その他のエチレン系不飽和化合物＝60～98.9重量%

でなる有機重合体が水性媒体中に安定に分散した有機重合体水性エマルジョンと(b)水溶性クロム化合物と、(c)無機化合物の水系コロイド、及び(d)両性金属と反応して難水溶性塩を形成する無機物とを混合してなる金属表面処理用組成物、により好適に達成される。

【0008】本発明は、目的である高いクロム溶出防止性能と高耐蝕性能という、相反する性能を共に満足させるためには、カルボン酸基と水酸基とを共に含有する有機重合体水性エマルジョンの被処理金属表面上での乾燥・融着時に、水溶性クロム化合物と、前記カルボン酸基

と水酸基とが関与する一種の反応を起さしめるという手段により共に性能が発現できることを見出し到達したものである。

【0009】以下、本発明に係る金属表面処理用組成物の詳細について説明する。本発明の金属表面処理用組成物（以下単に発明組成物ともいう）中のa.有機重合体水性エマルジョンの有機重合体はエチレン系不飽和カルボン酸成分と水酸基含有モノマー成分を必須成分とし残余は、その他のエチレン系不飽和化合物でなる。エチレン系不飽和カルボン酸成分については、その共重合割合（該有機重合体を構成する全モノマーの総重量を基準とする。以下において同じ）は0.1～10重量%の範囲内であることが必要であり、好ましくは2～7重量%である。

【0010】この必須成分の共重合割合が0.1重量%未満の場合には、発明組成物の処理をうける金属表面や発明組成物皮膜上への塗塗り塗料との密着性が不十分となり、又10重量%を超える場合には発明組成物皮膜の成膜性が低下して耐摩耗性等に問題を生じてくる。エチレン系不飽和カルボン酸成分としては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸等のエチレン系不飽和モノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のエチレン系不飽和ジカルボン酸と、それらのカルボン酸アルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩が使用できるが好ましくはアクリル酸、メタアクリル酸である。

【0011】水酸基含有モノマー成分については、その共重合割合は1～30重量%の範囲内であることが必要であり、好ましくは3～20重量%である。この必須成分の共重合割合が1重量%未満の場合には前述した水溶性クロム化合物、カルボン酸基、水酸基との反応性が不十分となり充分にクロムの溶出を防止することができず、又、30重量%を超えると発明組成物中で反応が過剰に進行し、金属表面への処理以前に発明組成物がゲル化するなど液の安定性を損なう上、耐蝕性の低下も生じてくる。

【0012】水酸基含有モノマー成分としては（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシブチル、アクリル酸2,2-ビス（ヒドロキシメチル）エチル、（メタ）アクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸-3-クロル-2-ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシエステル類、アリールアルコール類、及びN-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチロール（メタ）アクリルアミド等のアルコールアミド類の還元性水酸基を含有するモノマー、及び酸性液中で水酸基と同様な反応性を期待できるグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、β-メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メ

タ）アクリレート等のグリシジル基を有するモノマー、アクロレイン等のアルデヒド基を有するモノマーが使用できるが、特に好ましくはアクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタアクリル酸2-ヒドロキシエチルである。なお、（メタ）アクリル酸～は、メタアクリル酸～及び／又はアクリル酸～を表している。

【0013】これまでの説明で、本発明の有機重合体はカルボン酸成分と水酸基成分を併せ持つのであるが、これら成分以外の残余60～98.9重量%はその他のエチレン系不飽和化合物である。該化合物は前述したエチレン系不飽和カルボン酸成分と水酸基含有モノマー成分の例示以外のエチレン系不飽和化合物であって、メタアクリル酸アルキルエステル及び／又はアクリル酸アルキルエステル、即ち（メタ）アクリル酸アルキルエステル及びその他のビニル化合物である。

【0014】（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸セチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル等のアルキルエステルの中から選ばれた1種又は2種以上が使用できる。

【0015】またその他のビニル化合物としては、特にスチレン、α-メチルスチレン、ジメチルアミノスチレン、ジメチルアミノスチレン（メタ）アクリルアミド、ビニルトルエン及びクロロスチレン等から選ばれた1種又は2種以上の芳香族ビニル化合物が推奨されるが、芳香族ビニル化合物以外の下記する化合物も使用し得る。

【0016】即ちその他としては、例えばメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドのような（メタ）アクリル酸から誘導されるような第四級アンモニウム塩、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエステルのような第三級アミノ基を有するアクリル酸エステル、及びそれらの第四級アンモニウム塩、（メタ）アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン等のアミノ基を有するモノマー、（メタ）アクリル酸とジアミンから得られるアミドアミンから誘導される第四級アンモニウム塩、（メタ）アクリル酸トリエチレングリコールエステル、（メタ）アクリル酸ジプロピレングリコールエステルのような（メタ）アクリル酸のポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールのエステル、スチレンスルホン酸やスルホプロピル（メタ）アクリル酸エステル、スルホプロピル（メタ）イタコン酸エステルのようなスルホン酸基を有するモノマー、（メタ）アクリル酸モノグリセライドのような（メタ）アクリル酸の多価アルコールエステル、モノ（2-ヒドロキシエチルアクリ

リレート)アシッドフォスフェートのような(メタ)アクリル酸の燐酸塩、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクロイルアミドプロピル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン、1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルピリジニウムベタインのようなベタイン型の不飽和化合物、ビニルピリジン、及びその塩、ビニルピロリドン、ブタジエン、ペンタジエン等の共役ジエンモノマー、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリロニトリル等であり、これ等から選ばれた1種又は2種以上を併用したり、芳香族ビニル化合物とこれら芳香族ビニル化合物以外の化合物を併用することも勿論かまわない。さらに、本発明の目的を損なわない範囲で上述した化合物以外の化合物等を含有させておくことも差し支えない。

【0017】さて、本願発明における組成物中の有機重合体は、それを構成するその他のエチレン系不飽和化合物が、(メタ)アクリル酸アルキルエステル25~98.9重量%と、その他のビニル化合物が0~73.9重量%であり且つ該有機重合体のガラス転移温度が-15℃以上30℃未満であるのが最も好適である。これらの成分の重量割合が上述の範囲を外れると、有機重合体中のカルボン酸成分と水酸基成分の量比が満たされなくなり、発明の効果が発現し難くなる。

【0018】有機重合体のガラス転移温度は、さらに好ましくは-10℃から15℃である。ガラス転移温度が-15℃以下では発明組成物から形成された金属表面処理皮膜が粘着性を帯び、耐指紋性・耐磨耗性が低下し、30℃以上では成膜性が不十分になることから耐指紋性や金属表面との密着性が低下する傾向にある。

【0019】上述の如く有機重合体のガラス転移温度を調整するにあたっては、前記した(メタ)アクリル酸アルキルエステルが、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸フェニル等であるときはガラス転移温度を上昇せしめ、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等であるときはガラス転移温度を下降させる、という知見を応用し適宜組み合わせることが出来る。

【0020】本発明の組成物における以上説明したカルボン酸・水酸基を併せ有する有機重合体は、水系媒体中に安定に分散した有機重合体水性エマルジョン(以下、カルボン酸・水酸基含有エマルジョンという)である必要があり、その製造方法は特に限定しないが、水性媒体中での乳化重合による合成方法が望ましい。この場合、通常の乳化重合においては、低分子量界面活性剤やより高分子量の水溶性ポリマー、水溶性オリゴマー等水溶性保護コロイドの存在下で合成を行なうことが一般的である。

【0021】しかしこのような低分子量界面活性剤を用

いて重合したエマルジョンでは本発明の必須の構成要件b. 水溶性クロム化合物、c. 無機化合物の水系コロイドとの混和安定性が悪く、カルボン酸・水酸基含有エマルジョンがゲル化する等の問題が生じる。又、水溶性保護コロイド下の乳化重合では前述したカルボン酸・水酸基含有エマルジョンと水溶性クロム化合物との反応性が充分発揮されず、クロム溶出防止性能が不十分になったり、耐蝕性が低下する問題が生じる。そこで本発明におけるカルボン酸・水酸基含有エマルジョンの合成においては、上記の様な低分子量界面活性剤や水溶性保護コロイドを使用しないことが好ましい。

【0022】そこで本願発明の合成において重合開始剤としては、通常の水溶性フリーラジカル触媒(例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の酸化剤やアゾビス系触媒)が使用できるが、上記酸化剤に還元剤(例えば酸性亜硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダ)をそれぞれ用いたレドックス系触媒が望ましい。この触媒の使用量はモノマー総重量に対して0.2~3.0重量%であり、好ましくは0.3~1.5重量%である。水性媒体中での乳化重合による合成は、構成成分である各種モノマーを重合体のガラス転移温度が-15℃から30℃となるように組み合わせ、攪拌条件下で上記開始剤と同時に水中に滴下する、通常の方法を用いればよい。この時、各種モノマーは予め全部を混和させておくことが望ましいが、必要に応じて、滴下するモノマー組成を時間的に変化させる連続多段重合や断続多段重合の方法を用いたり、性質の異なるモノマーを別々に滴下する重合方法を用いても差し支えない。

【0023】次に、本発明における水溶性クロム化合物としては例えばクロム酸ナトリウム、クロム酸カリウム、クロム酸アンモニウム、クロム酸マグネシウム、クロム酸カルシウム、クロム酸コバルト、クロム酸亜鉛、クロム酸マンガン、クロム酸ニッケル、クロム酸ストロンチウム等のクロム酸塩、重クロム酸ナトリウム、重クロム酸カリウム、重クロム酸アンモニウム等の重クロム酸塩、そして無水クロム酸等の公知のものが使用できるが、好ましくは無水クロム酸である。

【0024】本願発明においては、前記のカルボン酸・水酸基含有エマルジョンの発明の組成物中に占める固形分濃度は150g/l以上であり、カルボン酸・水酸基含有エマルジョン固形分と水溶性クロム化合物固形分の重量割合が60:1~10:1の範囲内であるのが最も好適である。

【0025】金属表面処理用組成物中カルボン酸・水酸基含有エマルジョン固形分濃度が150g/l以下の場合、乾燥時にカルボン酸・水酸基含有エマルジョンの融着が不完全でクロムの固定化が不十分となりやすく、カルボン酸・水酸基含有エマルジョン固形分と水溶性クロム化合物固形分の重量割合が10:1以上では過剰のクロム化合物が多いので反応が不足し易く、いずれの場

合もクロム溶出防止性が十分でない。

【0026】カルボン酸・水酸基含有エマルジョン固形分と水溶性クロム化合物固形分の重量割合が60:1以下ではクロムの固定化は充分であるが、耐蝕性能の面が必ずしも十分満足されないものとなる。

【0027】次に、無機化合物の水系コロイドとしては無機酸化物微粒子が平均粒子径10nm~50nmで水性媒体中に安定に分散しているものであって、好ましくはSiO₂コロイドやTiO₂コロイドである。

【0028】又、両性金属(代表的なのは亜鉛やアルミニウム)と反応して難水溶性塩を形成する無機物としては、磷酸、ポリ磷酸、ケイふっ化物、チタンふっ化物、磷酸塩等から選ばれる1種又は2種以上が使用できるが、好ましくは磷酸、ポリ磷酸である。

【0029】又、これらの量的な関係はカルボン酸・水酸基含有エマルジョンの固形分と両性金属と反応して難水溶性塩を形成する無機物の固形分との重量割合は20:1~1:1が好ましく、さらに好ましくは15:1~2:1である。カルボン酸・水酸基含有エマルジョンの固形分と無機化合物の水系コロイドの固形分との重量割合は30:1~1:1が好ましく、さらに好ましくは20:1~2:1である。

【0030】発明組成物の被処理物表面上での乾燥、融着時の化学反応のためには両性金属と反応して難水溶性塩を形成する無機物が必須成分であるが、カルボン酸・水酸基含有エマルジョンとこの成分との固形分重量割合が20:1以下の場合は反応が不充分であってクロムの充分な固定化が出来難く、1:1以上の場合は生成した難水溶性塩等の影響によって発明組成物から形成された皮膚の金属表面との密着性が悪くなり耐溶剤性等に問題が生じてくる傾向がある。

【0031】又、高耐蝕性の発現とクロムの固定化のために無機化合物の水系コロイドは必須成分であるが、カルボン酸・水酸基含有エマルジョンとこの成分との固形分重量割合が30:1以下の場合は耐蝕性が不充分となり、1:1以上の場合は過剰の無機化合物の水系コロイドが発明組成物の金属表面処理膜上部に濃化して耐指紋性や耐磨耗性等に問題を生じ易くなる。

【0032】発明組成物の混合(調合)に当たっては、金属の表面処理に使用されるまで一定期間貯蔵する必要がある場合には、液の安定性、性能の持続性の点から、カルボン酸・水酸基含有エマルジョンと、水溶性クロム化合物例えば無水クロム酸もしくは無水クロム酸水溶液とは別々に保存し、使用時に両者を混合することが好ましい。無機化合物の水系コロイドと両性金属と反応して難水溶性塩を形成する無機物については、カルボン酸・水酸基含有エマルジョン側、水溶性クロム化合物水溶液側のどちらに混合して保存しても差し支え無い。

【0033】このようにして保存され使用に当たって調合された発明の金属表面処理用組成物は、通常の方法に

従って各種金属(鉄、亜鉛、亜鉛メッキ、アルミニウム等)の表面に塗布し、次いで乾燥することにより目的とする金属表面処理を行なうことができる。塗布膜厚は金属の表面状態によって特に限定されないが、溶接性を損なわない範囲で選定することが好ましく、乾燥後の平均膜厚が0.3μ~3.0μ、望ましくは0.3μ~1.0μである。乾燥は通常の塗布型クロメートの乾燥条件が適用でき、水分が蒸発するだけの熱量が与えられれば特に限定するものではない。

【0034】このようにして処理された金属はそのままで充分なクロム溶出防止性、耐蝕性、耐指紋性を有するため、家電製品等の上塗り塗料を塗布しない用途にも有用であるし、上に重ねて塗料の塗布や電着を行なう場合にはその優れた塗料密着性が発現される。

【0035】

【作用】以上詳述した本願発明の金属表面処理用組成物が、従来の課題を解決し、高耐蝕性を保持してクロムの溶出も防止し得た理由は、十分解明するに至っていないが概ね以下のものであろうと考えられる。即ち、カルボン酸・水酸基含有エマルジョンという、同一共重合体分子中にカルボン酸基と水酸基とを併せ有つポリマーが両基の特定の量のバランスと、カルボン酸基含有ポリマーと水酸基含有ポリマーの混合では到底到達し得ないレベルの両基の間の立体障害の少なさと高度の接近度を有することと相俟って、金属表面に施用された際の乾燥・融着時に、共存している水溶性クロム化合物との間である種の化学反応を惹起する。

【0036】その結果クロムの固定化が多分カルボン酸基との間で行なわれ、その際に水酸基が広義の意味で1種の触媒作用を果たしているものと考えられる。そして溶出が極めて少ない性能を与えるのである。

【0037】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例の記載によってその範囲を何ら限定されるものではない。

【0038】(1)カルボン酸・水酸基含有エマルジョンA~Eの合成

脱イオン水400部(重量部を示す。以下同じ)を反応槽に入れて液温度60℃に上昇させ、これに表1に示すA~Eそれぞれの共重合割合のモノマー混合物400重量部と、過硫酸アンモニウム4部を脱イオン水96部に溶解した液と、酸性亜硫酸ソーダ11部を脱イオン水89部に溶解した液とを同時並行に2時間で終了するように攪拌しながら滴下した後、引き続き60℃にて3時間攪拌しながら重合反応を行なって本発明をみたすカルボン酸・水酸基含有エマルジョンNo. A~Eを合成した。又、比較例として本発明を外れるエマルジョンNo. F~Gを、表1に示すモノマー共重合割合にて同様に合成した。

【0039】

【表1】

No	共重合割合（重量％）				有機重合 体ガラス 転移温度	備 考
	TGの高い 単量体	TGの低い 単量体	カルボン酸 含有単量体	水酸基含 有単量体		
A	MMA= 20 St = 20	BA= 47	MAA= 5	HEA= 8	4℃	実施例
B	St = 35	BA= 49	MAA= 5	HEMA= 11	2℃	
C	MMA= 42	BA= 45	MAA= 5	HEA= 5 GMA= 3	7℃	
D	St = 34	BA= 46	MAA= 4	HEA= 16	-5℃	
E	MMA= 53	BA= 31	MMA= 5	HEMA= 11	32℃	
F	St = 45	BA= 50	MAA= 5		5℃	比較例、水酸 基を有しない
G	MMA= 17 St = 15	BA= 45	MAA= 13	HEA= 10	6℃	比較例 MAA 過剰
TG = ガラス転移温度 MMA = メチルメタアクリレート St = スチレン MAA = メタアクリル酸 HEA = アクリル酸2-ヒドロキシエチル HEMA = メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル GMA = グリシジルメタアクリレート BA = ブチルアクリレート						

【0040】(2) 金属表面処理用組成物の調合と性能評価

上記のカルボン酸・水酸基含有エマルジョンNo. A～Eを表2に示す固形分濃度と混合割合となるように、水溶性クロム化合物と無機化合物の水系コロイド、及び両

性金属と反応して難水溶性塩を形成する無機物（難水溶性塩形成性無機物）と混合し、実施例1～5までの金属表面処理用組成物を調合し、性能を評価した。

【0041】

【表2】

No.	調合物／混合割合（固形分比）					組成物中有機重合体固形分濃度（g/l）
	有機重合体	水溶性クロム化合物	無機化合物の水系コロイド	難水溶性塩形成性無機物		
実施例	1	A/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ /2	磷酸/1	200
	2	B/10	CrO ₃ /0.5	SiO ₂ /1	磷酸/2	200
	3	C/10	CrO ₃ /0.4	SiO ₂ /2	磷酸/0.8	200
	4	D/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ /1	ポリ磷酸/2	200
	5	E/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ /2	磷酸/1	200
比較例	1	F/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ /2	磷酸/1	200
	2	G/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ /2	磷酸/1	200
実施例	6	A/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ /2	磷酸/1	120
	7	A/10	CrO ₃ /1.5	SiO ₂ /2	磷酸/1	200
	8	A/10	CrO ₃ /0.4	SiO ₂ /0.2	磷酸/1	200
	9	A/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ /12	磷酸/1	200
	10	A/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ /2	磷酸/0.3	200

【0042】又、比較例として、本発明を外れるエマルジョンNo. F～Gを用いた金属表面処理用組成物（比較例1～2）及び、本発明の最適推奨範囲を外れるカルボン酸・水酸基含有エマルジョン固形分濃度の金属表面処理用組成物（実施例6）、同じく混合割合が最適推奨範囲を外れる金属表面処理用組成物（実施例7～10）

も作成し併せて性能評価し、表2に結果を併記した。
【0043】かくして得られた金属表面処理用組成物は、そのままで放置試験及びいずれも0.6mm厚さ亜鉛メッキ鋼板（日本テストパネル社製）にNo. 3パーコーターにて塗布し、200℃の雰囲気温度にて10秒間乾燥したものをサンプルとして以下の性能を評価し、結果を表3に示す。

【0044】クロム溶出防止性

50℃のアルカリ脱脂液（三養化学社製Pyroclean442）にサンプル板を5分間ディップ後、液中に溶出した金属

クロムを原子吸光分析し、ディップ前の表面処理皮膜中金属クロムに対する重量%により評価した。記号の意味は以下の通りである。

◎：クロム溶出 5%以下

○：クロム溶出 5%～15%

△：クロム溶出15%～30%

×：クロム溶出30%以上

【0045】耐蝕性

サンプル板に5%食塩水を35±1℃で400時間スプレーし、その錆の発生状態の面積により評価した。記号の意味は以下の通りである。

◎：白錆発生 0%

○：白錆発生 0%～5%

△：白錆発生 5%～20%

×：白錆発生 20%以上

【0046】耐指紋性

サンプル板にワセリンを塗布し、塗布前後の色差で評価した。記号の意味は以下の通りであり、色差が少ない程耐指紋性が優れることは言うまでもない。

- ◎： 色差 ΔE 0.5以下
- ： 色差 ΔE 0.5～1.0
- △： 色差 ΔE 1.0～3.0
- ×： 色差 ΔE 3.0以上

【0047】上塗り塗料密着性

サンプル板にメラミンアルキド塗料（神東塗料（株）製グリミン#100）を30 μ 厚みに塗布し、120℃の雰囲気温度にて30分間乾燥させ、1mm基盤目剥離試験にて剥離した面積により評価した。記号の意味は以下の通りである。

- ◎： 塗膜剥離無し
- ： 塗膜剥離 ～ 5%
- △： 塗膜剥離 5%～20%
- ×： 塗膜剥離 20%以上

【0048】耐磨耗性

サンプル板に対し500g/cm² 荷重下、綿布No. 3による往復ラビングテストを100回行い、塗膜の剥離状態の肉眼観察により評価した。記号の意味は以下の通りである。

- ： 異常無し
- △： やや塗膜剥離
- ×： 塗膜剥離

【0049】金属表面処理組成物の液安定性（放置試験）

10 調合した金属表面処理組成物を25℃65%RHに保管し、異常発生の認められない日数にて評価した。記号の意味は以下の通りである。

- ： 5日以上
- △： 1日～5日
- ×： 1日以内

【0050】

【表3】

No.	表面処理金属サンプル性能					金属表面処理 用組成物の安 定性
	クロム溶 出防止性	耐蝕性	耐指紋性	耐磨耗性	上塗り塗 料密着性	
実 施 例	1	◎	◎	◎	○	◎
	2	◎	◎	◎	○	◎
	3	◎	◎	◎	○	◎
	4	◎	◎	◎	○	◎
	5	○	○	△	△	◎
比 較 例	1	×	◎	○	×	◎
	2	○	△	×	×	◎
実 施 例	6	○	○	○	△	◎
	7	△	◎	○	○	◎
	8	△	○	◎	○	◎
	9	○	◎	△	△	△
	10	△	△	○	○	◎

【0051】表3より実施例1～5、すなわち本発明の諸条件を満たしている金属表面処理用組成物は、優れたクロム溶出防止性、耐蝕性、その他の諸特性を備えていることが判る。実施例5も突出して優れる項目は無く、や、耐指紋性等に不十分なところがあるものの、ほゞバランスのとれた特性を備えている。これに対し比較例1では本発明中の有機重合体エマルジョンが水酸基を含有しないことからクロムの溶出を防ぎきれず、比較例2ではカルボン酸量が多すぎることから耐指紋性、耐磨耗性に劣る。

【0052】次に実施例6～10は、本願発明の最高性能を発現せしめる最適の推奨条件範囲を外れてはいるものの、ほゞバランスされた特性を示している。例えば実施例6、10は上塗り塗料との密着性に、7、9は耐蝕性に、8は耐指紋性に夫々優れている。以上の実施例、比較例から本発明に係る金属表面処理用組成物は、その

構成要素の結合採択によって、優れた特性を発現していることが判る。

【0053】

【発明の効果】以上詳述した本願発明は、a. 特定の組成のカルボン酸・水酸基含有エマルジョン、b. 水溶性クロム化合物、c. 無機化合物の水系コロイド及びd. 両性金属と反応して難水溶性塩を形成する無機物の4つの必須構成要件の結合採択により、従来達成されていなかったクロム溶出の防止性能と高耐蝕性能という、相反する性能を満足出来るレベルで共に発現するという効果を奏したものである。

【0054】従って本願の発明組成物では、環境汚染やクロム回収装置等を考慮する必要も無く施工も容易かつ低コストの金属表面処理が可能となった。もちろんクロム溶出防止性や高耐蝕性のほかに処理皮膜に要求される耐指紋性、上塗り塗料密着性、耐磨耗性等も十分満足す

(10)

特開平5-230666

17

18

るものであること、また該組成物自体の放置安定性も高く、組成物の保管等にも特別のことを要しないのも効果

の1つである。